

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

PCT/KR 98/00462

24.12.1998.

REC'D	11 JAN 1999
WIPO	PCT

대한민국 특허청

KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

HR 98/462

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 1998년 특허출원 제32993호
Application Number

출원년월일 : 1998년 8월 14일
Date of Application

출원인 : 재단법인한국화학연구소
Applicant(s)



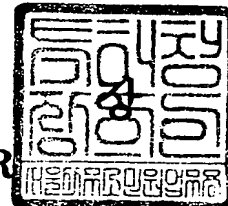
199 8 년 11 월 14 일

특

허

청

COMMISSIONER



특허출원서

【출원번호】 98-032993

【출원일자】 1998/08/14

【발명의 국문명칭】 결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법

【발명의 영문명칭】 Process for the preparation of crystalline layered sodium disilicate

【출원인】

【국문명칭】 재단법인 한국화학연구소

【영문명칭】 Korea Research Institute of Chemical Technology

【대표자】 이서봉

【출원인코드】 37500371

【출원인구분】 각급 시험 연구기관

【우편번호】 305-343

【주소】 대전광역시 유성구 장동 100번지

【국적】 KR

【대리인】

【성명】 허상훈

【대리인코드】 S082

【전화번호】 02-567-0131

【우편번호】 135-792

【주소】 서울특별시 강남구 역삼동 831

【대리인】

【성명】 백남훈

【대리인코드】 F229

【전화번호】 02-567-0131

【우편번호】 135-792

【주소】 서울특별시 강남구 역삼동 831

【발명자】

【국문성명】 이정민

【영문성명】 LEE, Jung min

【주민등록번호】 480324-1069334

【우편번호】 305-340

【주소】 대전광역시 유성구 도룡동 383-22

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 서정권

【영문성명】 SUH, Jeong kwon

【주민등록번호】 580808-1000918

【우편번호】 305-333

【주소】 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 136동 906호

【국적】 KR

자]

【국문성명】 정순용

【영문성명】 JEONG, Soon yong

【주민등록번호】 571203-1405717

【우편번호】 302-280

【주소】 대전광역시 서구 월평동 누리아파트 113동 603호

【국적】 KR

【발명자]

【국문성명】 박춘희

【영문성명】 PARK, Chun hee

【주민등록번호】 400421-1558815

【우편번호】 135-110

【주소】 서울특별시 강남구 압구정동 미성아파트 25동 501호

【국적】 KR

【발명자]

【국문성명】 박중환

【영문성명】 PARK, Jeong hwan

【주민등록번호】 540412-1785914

【우편번호】 302-282

【주소】 대전광역시 서구 월평2동 무지개아파트 107동 203호

【국적】 KR

【발명자]

【국문성명】 김종안

【영문성명】 KIM, Jeong hwan

【주민등록번호】 620930-1927810

【우편번호】 302-173

【주소】 대전광역시 서구 둔산2동 909번지 수정아파트 3동 204호

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

허상훈 (인)

대리인

백남훈 (인)

【심사청구】 특허법 제60조의 규정에 의하여 위와 같이 출원심사를 청구합니다.

대리인

허상훈 (인)

대리인

백남훈 (인)

【수신처】 특허청장 귀하

【수수료]

【기본출원료】 18 면

29,000 원

【가산출원료】 0 면

0 원

【우선권주장료】 0 건

0 원

【심사청구료】 6 항

301,000 원

【합계】 330,000 원

- 서류】 1. 요약서, 명세서(및 도면) 각 1통
2. 출원서 부분, 요약서, 명세서(및 도면)을 포함하는 FD부분 1통
3. 위임장(및 동 번역문)

【요약서】

【요약】

본 발명은 결정성 층상 이규산나트륨의 개량된 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 일정 조성비의 무수 이규산나트륨 컬릿(cullet)분말을 출발물질로 하여 여기에 바인더로서 물 또는 규산나트륨 수용액을 가하여 조립 입상물을 조제하고 이를 결정화시키는 과정에 최소한의 최종제품을 재순환(recycle)시킴으로써, 연속공정중에 고온의 결정화 조건에서 발생하는 국부적인 소결현상으로 인해 반응물이 결정화 장치 내부에 부착되는 현상을 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 최소량의 최종제품만을 재순환함으로써 대량생산시 기존방법에 비해 단위 생산성을 대폭 증가시키는 효과가 있는 결정성 층상 이규산나트륨의 개량된 제조방법에 관한 것이다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법

【도면의 간단한 설명】

제 1 도는 본 발명에 따른 결정성 층상 이규산나트륨의 제조공정을 개략적으로 나타낸 공정도이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 결정성 층상 이규산나트륨의 개량된 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 일정 조성비의 무수 이규산나트륨 컬릿(cullet)분말을 출발물질로 하여 여기에 바인더로서 물 또는 규산나트륨 수용액을 가하여 조립 입상물을 조제하고 이를 결정화시키는 과정에 최소한의 최종제품을 재순환(recycle)시킴으로써, 연속공정중에 고온의 결정화 조건에서 발생하는 국부적인 소결현상으로 인해 반응물이 결정화 장치 내부에 부착되는 현상을 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 최소량의 최종제품만을 재순환함으로써 대량생산시 기존방법에 비해 단위 생산성을 대폭 증가시키는 효과가 있는 결정성 층상 이규산나트륨의 개량된 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에서 출발물질로 사용된 "컬릿(Cullet)"은 흔히 규산나트륨 수용액 제조분야에서 원료로 사용되어온 것으로서, 규석과 탄산나트륨을 적당한 몰비(Na_2O

에 대한 SiO_2 의 비, 즉 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 로 혼합하고 이를 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ 정도의 높은 온도에서 가열 용융시킨 후 냉각시켜 얻을 수 있는 무정형 규산나트륨의 작은 덩어리나 조각들로 이루어진 화합물을 뜻하는 것이다.

또한, 층상 규산나트륨은 $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_y$ (여기서, y/x 는 결정구조에 따라 변화하며 대개 2 ~ 11의 값을 가진다)으로 표시되는 결정상의 규산염이다. 그 중에서도 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 로 표시되는 결정성 층상 이규산나트륨은 결정학적으로 α -, β -, γ - 및 δ -형 등이 존재한다고 보고되어 있으며, 그 구조적인 특이성 때문에 흡착 특성, 이온교환능이 독특하여 촉매담체나 분리·정제공정 등 여러 화학공정에 유용하게 사용되고 있다. 특히 δ -형의 결정성 층상 이규산나트륨은 물속에 존재하는 Ca^{2+} , Mg^{2+} 등의 경도성분에 대한 높은 결합능(binding capacity)을 갖고 있어 최근에 물연화제(water softner) 또는 세제 조성물 빌더(builder) 등의 다양한 용도로 개발되어 이용되고 있다.

그러나, 이러한 δ -형 결정성 층상 이규산나트륨을 제조하는 방법은 결정화 과정 초기에 잔류 수분의 이탈로 인한 부풀림(foam)현상 등이 심하게 일어나고, 뒤이어 입자와 입자끼리의 소결 및 수축현상이 수반되어 결정화 장치 내부에 침적되는 현상이 발생하여 연속공정시 문제 요인으로 되고 있다. 따라서, 이러한 문제요인을 해결하기 위해 미국특허 제 5,211,930 호에서는 최종제품을 다시 결정화 공정에 10 ~ 50 중량% 정도 재순환(recycle)시키는 방법을 부가하여 소성장치내에 생성물이 침적되는 현상을 방지하였다.

그러나, 상기의 기술은 그 공정구성에서 다량(10 ~ 50중량%)의 최종제품을

다시 재순환시킴으로써 대량생산시 단위 생산성이 떨어져 경제적인 공정구성이 되지 못하는 문제요인이 있는데, 이는 다량의 수분을 함유하는 분말상태의 물질을 투입하는 과정에서는 극복할 수 없는 한계로 알려져 있다.

이에 본 발명자들은 상기한 선행기술이 가지고 있는 결정화 장치 내부에 부착되는 문제요인을 제거하고자 노력한 결과, 본 출원인의 미국특허 제 5,567,404 호(대한민국특허 제 139976 호) 및 대한민국특허 출원 제 97-33207 호에서는 컬릿 분말을 출발물질로 하여 여기에 조립에 필요한 최소량의 물 또는 규산나트륨 수용액을 가하여 최소한의 수분이 함유된 조립 입상물을 조제하고, 이 조립 입상물을 그대로 소성로에 투입하여 결정화시킴으로써 기존 방법에 비하여 전체 제조과정이 획기적으로 단순화되고 에너지 소모를 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 장치내에 반응물이 침적되는 현상을 개선한 새로운 방법을 제시한 바 있다. 그러나 이러한 방법에서도 대량생산을 위한 연속공정에서 일부 조립 입상물이 결정화되는 과정에서 장치내부에 침적되는 현상이 발견되었다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명자들은 상기의 결정화 장치 내부에 반응물이 침적되는 현상을 개선하기 위해 미국특허 제 5,567,404 호(대한민국특허 제 139976 호) 및 대한민국특허 출원 제 97-33207 호에서 컬릿분말을 조립화에 필요한 최소한의 물 또는 규산나트륨 수용액을 사용하여 조립 입상물을 제조한 다음 결정화 장치에 직접 도입하는 방법중, 결정화 과정에 제품을 최소량으로 재순환시킴으로써 연속공정중에 고온의 결정화 조건에서 발생하는 국부적인 소결현상으로 인해 반응물이 소성로 장치 내부에

부착되는 현상을 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 기존 미국특허 제 5,211,930 호에 비해 재순환시키는 최종제품의 양을 줄일 수 있어 대량생산시 단위 생산량을 대폭 증가시킬 수 있는 결정성 충상 이규산나트륨의 제조방법을 완성하였다.

따라서, 본 발명은 조립화 공정과 재순환 공정을 특정화하여 결정화 장치의 문제요인을 완전히 해결하였을 뿐만 아니라, 이로 인해 연속 공정이 가능하고 최소량(최대 5 중량%)의 제품만을 재순환시킴으로써 대량생산이 가능하여 단위생산성이 대폭 개선된 결정성 충상 이규산나트륨의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

본 발명은 무수 규산나트륨 킬릿분말에 바인더 성분으로서 물을 가하여 조립 입상물을 조제하고, 상기 조립 입상물을 건조한 후 가열소성에 의한 결정화 공정을 거쳐 이규산나트륨을 제조하며, 상기 결정화 공정에는 건조공정을 거쳐 투입되는 조립 입상물에 대하여 3 ~ 5 중량% 범위내에서 최종 제조된 이규산나트륨을 재투입하는 공정이 포함된 결정성 충상 이규산나트륨의 제조방법을 그 특징으로 한다.

또한, 본 발명은 무수 규산나트륨 킬릿분말에 바인더 성분으로서 규산나트륨 수용액을 가하여 조립 입상물을 조제하고, 상기 조립 입상물을 건조한 후 가열소성에 의한 결정화 공정을 거쳐 이규산나트륨을 제조하며, 상기 결정화 공정에는 건조공정을 거쳐 투입되는 조립 입상물에 대하여 3 ~ 5 중량% 범위내에서 최종 제조된 이규산나트륨을 재투입하는 공정이 포함된 결정성 충상 이규산나트륨의 제조방법을 또다른 특징으로 한다.

이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 회전식 소성로에서 결정성 층상 이규산나트륨을 제조함에 있어, 일정 성분 조성으로 이루어진 무수 이규산나트륨 킬릿분말에 일정량의 물 또는 규산나트륨 수용액을 첨가하여 조립화한 다음, 조립 입상물을 건조하고 가열소성에 의한 결정화를 거쳐 결정성 층상 이규산나트륨을 제조하되, 상기한 결정화 공정에 최종제품을 재순환시킴으로써 고온(500~800℃)의 조건에서 장치 내부에 소결되는 반응물이 재순환된 분말제품에 의해 결정화장치 내벽과 격리되도록하여 연속공정에서 발생할 수 있는 문제들을 해소시킨데 그 특징이 있다. 또한, 본 발명에서는 상기 최종제품을 재순환시킴에 있어서도 최소량을 재투입하게되는데, 이는 조립화 공정에서 투입제품의 원형 조립화에 의해 장치 내부와의 접촉면적을 최소화시켜 주기 때문에 가능한 것이다.

본 발명에서 핵심공정으로 구성되어 있는 조립화 공정은 이미 본 발명자들의 미국특허 제 5,567,404 호(대한민국특허 제 139976 호) 및 대한민국특허 출원 제 97-33207 호에서 제시한 바와 같이, 기존의 분말상 결정화 공정과는 달리 투입제품을 고밀도화하여 소성장치에 투입함으로써 분진발생이 전혀 없을 뿐만 아니라 단위 생산성이 높은 장점이 있으며, 특히 조립화함으로써 분말상에 비해 장치와의 접촉면적을 최소화하여 반응물의 소결작용에 의한 부착현상을 현저히 줄일 수 있는 장점이 있다. 그러나 상기의 조립화에 의한 제조방법도 연속공정에 의한 대규모 생산공정에서는 일부가 소성장치 내벽에 부착되는 현상이 발생하여 문제요인으로 확인되었다.

따라서, 이러한 문제요인을 해결하기 위해 본 발명에서는 최종제품을 최소량

(5 중량% 이하)으로 재순환시켜 소결되는 반응물이 재순환된 최종제품에 의해 장치 내벽과 격리되도록 하여 제조함으로써 문제요인을 제거할 수 있다.

이와 같은 본 발명의 결정성 층상 이규산나트륨의 제조과정은 첨부도면 도 1에 간략히 도시하였으며, 각 공정별로 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

우선 킬릿($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 1.80 ~ 2.20)을 분쇄하여 입자크기가 0.8 mm 이하($D_{50} \approx 0.3$ mm)인 킬릿분말을 제조하고, 여기에 바인더로서 물 또는 규산나트륨 수용액($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 2.0 ~ 3.3, 고형분 함량: 15 ~ 40 중량%)을 첨가하여 직경 1 ~ 30 mm 크기의 조립 입상물(부피밀도: 1.1 ~ 1.6 g/cm³)을 조제한다. 이때, 킬릿분말의 조립화에 사용된 수분은 바인더로서의 작용은 물론이고 수화작용에 의한 상전환의 필수불가결한 요소로도 작용하게 되는 데, 이때 첨가되는 수분의 양에 따라 조립 입상물의 제조 조건이 달라질 수 있다. 따라서, 수분을 함유시킴에 있어서 물을 직접 사용할 수도 있으나, 이규산나트륨 수용액을 사용하게 되면 바인더중의 고형분 성분에 의한 결합력 보완으로 인하여 물의 양 조절이 훨씬 용이해질 수 있다.

바인더 성분으로서 물을 사용하는 경우는 무수 규산나트륨 킬릿분말에 대하여 5 ~ 30 중량% 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 바인더로서 규산나트륨 수용액을 사용할 때에는 고형분의 함량이 15 ~ 40 중량%인 것을 사용하는 것이 수분 함량 조절에 보다 바람직하며, 이러한 규산나트륨 수용액은 무수 규산나트륨 킬릿분말에 대하여 10 ~ 30 중량% 사용하도록 한다.

상기한 조립화 공정으로서 사용되는 조립기로는 원판형 조립기, 압착성형기,

원통형 조립기, 유동층 조립기 등 어느 것이든 사용이 가능하다.

그 다음 공정은 상기에서 조제된 조립 입상물을 건조하고, 가열 소성하여 결정성 층상 이규산나트륨을 얻는 과정이다.

본 발명에서는 연속 소성장치에 조립 입상물을 투입하기에 앞서서 건조공정을 거치게 되는데, 그 이유는 상기 조립 입상물을 건조함으로써 입상 조립물의 표면에 존재하는 규산나트륨 수용액 성분의 접착성을 제거하여 조립물끼리 부착되는 현상을 제거하고 조립물의 이송을 용이하게 할 뿐만 아니라, 조립물 내부에서 일어나는 수분에 의한 수화반응을 촉진시켜 결정화시 상변이가 용이하도록 하는 장점이 있기 때문이다. 그러나, 건조온도가 지나치게 높으면 불순물이 형성되어 제품의 순도가 떨어지는 문제점이 생기게 되므로 건조공정은 80 ~ 200℃ 온도범위에서 수분 증발율이 0.2 ~ 1.0 중량% 될 때까지 수행하는 것이 보다 바람직하다. 이로써, 건조과정을 거친 조립 입상물은 그 부피밀도가 1.1 ~ 1.6 g/cm³을 유지한다.

상기 건조과정을 거친 조립 입상물을 연속식 소성장치인 회전식 소성로에 넣어 650 ~ 800℃에서 0.1 ~ 1시간 결정화시켜 부피밀도가 0.1 ~ 0.5 g/cm³ 인 물질을 얻은 후, 분쇄기를 사용하여 해쇄시킨다.

한편, 본 발명에서 가장 큰 특징이라 할 수 있는 재순환 공정은 상기 분쇄과정을 거쳐서 얻어진 최종제품의 일부를 다시 건조된 입상물과 함께 결정화 공정으로 재투입함으로써 수행된다. 이때, 재순환되는 최종제품의 경우, 그 입도는 본 발명에 그다지 중요치 않으나 너무 미세한 분말을 재순환시키게 되면 소성장치

내부의 분진발생 요인이 되어 연속운전시 백필터(bag filter)에 과도한 부하를 발생시킬 요인이 되므로 바람직하지 못하다. 따라서, 재순환시키는 최종제품의 입도는 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ($D_{50} : \approx 0.6 \mu\text{m}$)로 하는 것이 바람직하다.

또한, 재순환되는 최종제품의 양이 많을수록 장치 내부의 부착 및 조립물끼리의 응집현상(덩어리짐)을 해결하는데 있어서는 좋은 결과를 보이는 반면에 단위생산성이 떨어지므로 경제적인 공정 구성상 바람직하지 못하다. 따라서, 본 발명의 목적 달성에 있어서 재순환되는 최종제품의 양의 한정은 매우 중요하다. 이에, 본 발명에서는 투입되는 조립 입상물을 기준으로하여 재순환되는 최종제품의 양을 최대 5 중량% 이하, 바람직하기로는 3 ~ 5 중량%로 한정한다. 여기서, 재순환되는 최종제품의 양이 3 중량% 미만이면 일부 조립물이 소성로 장치 내벽에서 소결현상에 의해 일시 부착되었다 떨어지거나 또는 조립물끼리 서로 응집되어 소결되는 현상이 나타나며 이러한 제품에서는 일부 α -형의 결정상이 나타난다.

또한, 재순환되는 최종제품의 양이 5 중량%를 초과할 경우에는 원형 조립물이 결정화되는 과정에서 과도한 재순환 최종제품과 접촉함으로써 개별적인 회전운동을 하여 원활히 이송되지 못하기 때문에 일정한 체류시간을 유지하기가 어려워지게 되어 공정제어에 문제를 야기시킬 뿐만 아니라 분진발생의 요인이 되며, 단위생산성이 떨어져 경제적인 공정구성이 되지 못하는 문제가 있기 때문에 바람직하지 못하다.

이와 같이 적절한 양의 재순환 최종제품을 첨가하여 결정화 시킨 조립 입상물은 양질의 고순도 δ -형 결정성 충상 이규산나트륨의 물성을 나타낸다.

상기에서 설명한 바와 같은 본 발명에 따른 결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법의 특징을 요약하면 다음과 같다.

첫째, 재순환된 최종제품을 조립 입상물과 함께 결정화 장치에 투입함으로써 회전운전에 의해 조립 입상물이 균일하게 결정화되고 결정화 과정에서 발생하는 국부적인 소결현상에 의해 장치 내벽 및 조립물끼리 응집침적되는 현상도 재순환된 분말제품에 의해 격리됨으로써 일어나지 않는다.

둘째, 결정화 장치내부의 부착문제를 제거함으로써 연속공정이 가능하며, 최소량의 제품만을 재순환시킴으로써 단위 생산성이 증가되어 경제적인 최적공정 구성이 가능하다.

이와 같은 본 발명을 실시예에 의거하여 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

컬릿분말($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 2.03, 입경 $D_{50} \approx 0.3 \text{ } \mu\text{m}$) 5 kg을 원료호퍼에 넣고 공급속도를 60 g/분으로 하여 원판형 조립기($\phi 40\text{cm}$, 영진기계 제작, 한국)에 투입하고 경사각 48° , 회전수를 15 rpm으로 회전시키면서, 여기에 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 2.26인 규산나트륨 수용액(고형분 함량: 30 중량%, 신흥규산 제품)을 13 g/분으로 조절하여 떨어뜨려 조립 입상물을 형성시켜 평균 직경이 약 8 mm인 구형의 조립 입상물을 연속적으로 얻었다.

상기 조립 입상물을 120°C 로 유지되고 있는 송풍형 건조기에서 30분 동안 건조시킨 뒤(수분 증발율: 0.5 중량%, 부피밀도: 1.31 g/cm^3), 회전식 소성로($\phi 20\text{cm}$

× ℓ 300cm, 동아중공업제)의 원료호퍼에 넣고 진동형 공급장치를 이용해 200 g/분의 속도로 725℃로 유지되고 있는 소성로에 투입하였고, 이와 함께 이미 제조되어 있는 분쇄된 최종제품을 다음 표 1에 나타낸 함량으로 하여 6 g/분의 속도로 동시에 투입하였다. 이때, 회전식 소성로의 경사각도는 0.5°, 회전수는 8 rpm의 조건으로 하여 20분간의 체류시간으로 결정화시켰다. 이 과정에서 장치내부의 반응물 부착현상은 전혀 일어나지 않았으며 개별적인 조립물이 양호한 회전운전을 통하여 초기 입상물의 형태를 그대로 유지하면서 부피밀도가 0.26 g/cm³ 정도로 팽창된 백색의 다공성 결정성 층상 이규산나트륨을 얻었다.

실시에 2

상기 실시예 1과 동일한 조건으로 하여 제조하여 얻은 조립 입상물을 200 g/분의 속도로 투입하고 동시에 분쇄된 재순환 최종제품을 다음 표 1에 나타낸 함량으로 하여 10 g/분의 속도로 투입하였으며, 이하 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 결정성 층상 이규산나트륨을 제조하였다. 이 과정에서도 결정화 장치 내부에서의 부착현상은 전혀 일어나지 않았다.

비교예 1

상기 실시예 1과 동일한 조건으로 제조하여 얻은 조립 입상물만을 200 g/분의 속도로 투입하고 재순환 최종제품은 투입하지 않은 조건에서 시험하였다. 이하 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 결정화하여 결정성 층상 이규산나트륨을 제조하였다. 제조과정에서는 소성장치 내부에 일부 반응물이 일시적으로 소결, 부착되는 현상이 발생하였으며, 조립물끼리 서로 응집, 부착되는 현상도 나타났다.

비교예 2

상기 실시예 1과 동일한 조건으로 제조하여 얻은 조립 입상물을 200 g/분의 속도로 투입하고 동시에 분쇄된 재순환 최종제품을 다음 표 1에 나타난 함량으로 하여 20 g/분의 속도로 투입하였으며, 이하 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 결정성 층상 이규산나트륨을 제조하였다. 원료투입 과정에서 분진이 발생하였으며, 과량의 재순환 제품으로 인해 조립물이 개별적인 회전운동을 원활히 하지 못하였다.

실험예 1 : 소성장치 내부 부착현상 시험

소성장치 내부 부착현상을 결정화 장치의 튜브말단 부위에서 육안관찰로 확인하였다. 그리고, 그 결과는 다음 표 1에 나타내었다.

실험예 2 : 경도성분 결합능 측정

상기 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 2에서 제조된 생성물을 불밀에서 30분간 해쇄하고 분급하여 입자 크기가 43 ~ 104 μm 로 조절한 후, 다음과 같은 방법으로 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 결합능을 측정하였다.

(1) Ca^{2+} 결합능 측정

시료 약 1.0g을 평량한 후, 25℃로 유지되고 있는 교반기에 넣고 여기에 경수(Ca^{2+} 수용액, 경도 200 mgCa^{2+}/ℓ) 1000 ml를 가하였다. 15분 동안 교반 후 곧바로 여과한 다음 여액 25 ml를 정확히 취하여 100 ml 삼각 플라스크에 넣고 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 완충액(pH 10) 2 ~ 3 ml를 가하였다. 여기에 E.B.T 지시약을 넣은 후 0.01M EDTA 표준액으로 적정하고 다음 수학적 식 1을 사용하여 Ca^{2+} 결합능을 계산

하였다.

【수학식 1】

$$Ca^{2+} \text{결합능} (mgCa^{2+}/g) = \frac{12.5 - (t \text{ TIMES } f)}{w} \times \frac{200}{12.5}$$

상기 수학식 1에서: t는 EDTA 소비량(ml)이고, w는 시료무게(g)이며, f는 사용한 EDTA 용액의 팩터이다.

(2) Mg^{2+} 결합능 측정

시료 약 1.0g을 평량한 후, 25℃로 유지되고 있는 교반기에 넣고 여기에 경수(Mg^{2+} 수용액, 정도 120 $mgMg^{2+}/l$) 1000 ml를 가하였다. 15분 동안 교반 후 곧바로 여과한 다음 여액 25 ml를 정확히 취하여 100 ml 삼각 플라스크에 넣고 시안화칼륨 용액(10%) 0.5 ml, 염화히드록실 암모늄 용액(10%) 몇방울 및 NH_3-NH_4Cl 완충액(pH 10) 2 ~ 3 ml를 가하였다. 여기에 E.B.T 지시약을 넣은 후 0.01M EDTA 표준액으로 적정하고 수학식 2에 의해 Mg^{2+} 결합능을 계산하였다.

【수학식 2】

$$Mg^{2+} \text{결합능} (mgMg^{2+}/g) = \frac{12.5 - (t \text{ TIMES } f)}{w} \times \frac{120}{12.5}$$

상기 수학식 2에서: t는 EDTA 소비량(ml)이고, w는 시료무게(g)이며, f는 사용한 EDTA 용액의 팩터이다.

【표 1】

구 분		재순환 제품		소성장치 내부 부착현상	경도성분 결합능	
		투입량 (중량%)	평균입도 (D ₅₀ , mm)		Ca ²⁺ 결합량 (mgCa ²⁺ /g)	Mg ²⁺ 결합량 (mgMg ²⁺ /g)
실 시 예	1	3	0.6	전혀 부착되지 않음	109.7	91.2
	2	5	0.6	전혀 부착되지 않음	112.5	92.4
비 교 예	1	0	-	일부 부착되거나 서로 덩어리짐	97.3	76.7
	2	10	0.6	부착되지 않으나 원활 한 회전운동을 못함.	107.3	89.2

【발명의 효과】

상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 결정성 충상 이규산나트륨의 제조방법에 있어 고온의 결정화 조건에서 발생하는 국부적인 소결현상으로 반응물이 장치 내부에 부착되는 현상을 제거하기 위해 컬릿(cullet) 분말에 바인더로서 물 또는 규산나트륨 수용액을 가하여 조립 입상물을 조제하고 이를 결정화시키는 과정에 최소한의 최종제품을 재순환(recycle)시킴으로써 연속공정에서의 소성로 내부 부착물 제거할 수 있을 뿐 만 아니라 대량생산시 단위 생산성을 대폭 증가시키는 효과가 있는 경제적인 공정구성을 확립하였다. 또한, 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 결정성 충상 이규산나트륨은 조립 입상물의 결정화시 우수한 물성을 가진다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

무수 규산나트륨 킬릿분말에 바인더 성분으로서 물을 가하여 조립 입상물을 조제하고, 상기 조립 입상물을 건조한 후 가열소성에 의한 결정화 공정을 거쳐 이 규산나트륨을 제조하며, 상기 결정화 공정에는 건조공정을 거쳐 투입되는 조립 입상물에 대하여 3 ~ 5 중량% 범위내에서 최종 제조된 이규산나트륨을 재투입하는 것을 특징으로 하는 결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 바인더 성분으로서의 물은 무수 규산나트륨 킬릿분말에 대하여 5 ~ 30 중량% 가하는 것을 특징으로 하는 결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 결정화 과정은 650 ~ 800℃ 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법.

【청구항 4】

무수 규산나트륨 킬릿분말에 바인더 성분으로서 규산나트륨 수용액을 가하여 조립 입상물을 조제하고, 상기 조립 입상물을 건조한 후 가열소성에 의한 결정화 공정을 거쳐 이규산나트륨을 제조하며, 상기 결정화 공정에는 건조공정을 거쳐 투입되는 조립 입상물에 대하여 3 ~ 5 중량% 범위내에서 최종 제조된 이규산나트륨을 재투입하는 것을 특징으로 하는 결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법.

【청구항 5】

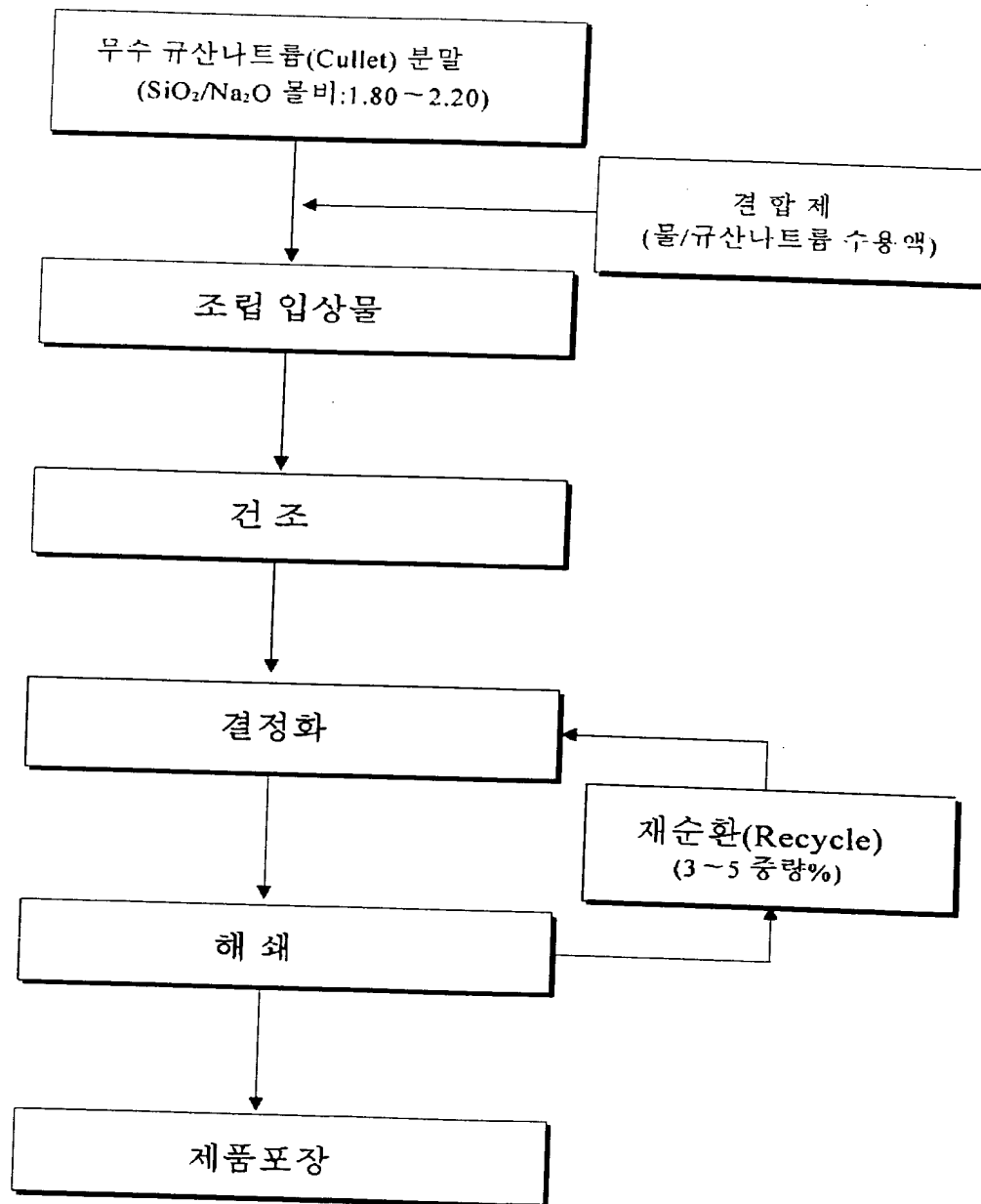
제 4 항에 있어서, 상기 바인더 성분으로서의 규산나트륨 수용액은 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 의 몰비가 2.0 ~ 3.3이고, 고형분 함량이 15 ~ 40 중량%이며, 무수 규산나트륨 컬릿분말에 대하여 10 ~ 30 중량% 가하는 것을 특징으로 하는 결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법.

【청구항 6】

제 4 항에 있어서, 상기 결정화 과정은 650 ~ 800℃ 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 결정성 층상 이규산나트륨의 제조방법.

【도면】

【도 1】



11

11

11